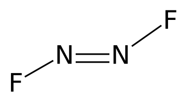
Übungsblatt 13 zur "Theoretischen Chemie 1"
Molekülsymmetrie und Gruppentheorie

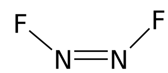
SS 2014 Prof. H. Köppel

Abgabetermin 21.07.2014 (11:00)

Aufgabe 1

Beim Aufräumen im Labor finden Sie zwei Gasflaschen (Flasche **A** und **B**) mit Difluorazen. Leider ist auf den Flaschen nicht mehr zu erkennen, ob es sich jeweils um das trans- oder um das cis-Isomer handelt.





Aufgrund Ihrer Kenntnisse in Theoretischer Chemie wissen Sie aber, dass Sie die Isomere mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie unterscheiden können.

Sie nehmen dafür ein Infrarot-Spektrum (mit Infrarot-Strahlung werden Molekülschwingungen angeregt) von den Substanzen auf. In dem Spektrum von **A** erkennen Sie drei Banden, die IR-aktiv sind, in dem Spektrum von **B** sind fünf Banden IR-aktiv.

Um dieses Ergebnis zu interpretieren, überlegen Sie sich:

a) Wieviele Normalschwingungen erwarten Sie für das cis- und trans-Difluorazen? (1P)

b) Bestimmen Sie die Symmetrie der Normalschwingungen des cis-Difluorazen. Gehen Sie wie folgt vor: (6P)

- Zeichnen Sie in jedes einzelne Atom drei zueinander senkrechte stehende "Auslenk-Vektoren" (d.h. ein kleines Koordinatensystem). Diese repräsentieren die drei Freiheitsgrade jedes Atoms.
- Bestimmen Sie für jede Symmetrieoperation von C_{2v} die Abbildungsmatrix der "Auslenk-Vektoren". Hierbei handelt es sich jeweils um 12×12 Matrizen (da 4 Atomkerne mit je drei Freiheitsgraden). Diese Matrizen sind aber leicht zu bestimmen, wenn man sich überlegt, auf welches Atom ein bestimmtes Atom bei einer Symmetrieoperation abgebildet wird, man muss dann nur noch auf die richtigen Vorzeichen achten.
- Sie charakterisieren die reduzible Darstellung, indem Sie die Spuren der Matrizen bestimmen. Reduzieren Sie diese aus und Sie erhalten die irreduziblen Darstellungen der 3n Freiheitsgrade des Moleküls.
- Um die Symmetrie der Normalschwingungen zu bestimmen, müssen Sie die sechs Freiheitsgrade der Translation und Rotation abziehen. Die drei Freiheitsgrade der

Translation transformieren wie x, y und z, die Freiheitsgrade der Rotation wie R_x, R_y und R_z. Ziehen Sie deshalb von ihrem Ergebnis die entsprechenden irreduziblen Darstellungen ab (siehe Charaktertafel).

c) Bestimmen Sie in analoger Weise die Symmetrie der Normalschwingungen des trans-Difluorazens (Punktgruppe: C_{2h}). (4P)
Eine Schwingung ist IR-aktiv, wenn das direkte Produkt der irreduziblen Darstellung des Dipolmomentoperators (vgl. Blatt 12, Aufgabe 1) und der irreduziblen Darstellung der Schwingung die totalsymmetrische Darstellung enthält:

$$\Gamma_{\vec{\mu}} \otimes \Gamma_{Schwingung} \quad \text{enthält} \quad \Gamma_{totalsymmetrisch}$$

d) Bestimmen Sie jeweils welche Schwingungen der beiden Isomere IR-aktiv sind. (3P)

e) Um welche Isomere handelt es sich demnach bei **A** und **B**? (1P)

Benötigte Charaktertafeln

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	R_z
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x, y